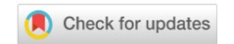
ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, МЕТАЛЛУРГИЯ
CHEMICAL TECHNOLOGIES, MATERIALS SCIENCES, METALLURGY





УДК 621.793
https://doi.org/10.23947/2541-9129-2024-8-4-47-53

Оригинальное эмпирическое исследование

Микродуговое молибденирование стали с использованием молибдата аммония



EDN: AFQAPG

М.С. Степанов ✉, **Ю.М. Домбровский**
Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация
✉ stepanovms@yandex.ru

Аннотация
Введение. Одной из актуальных проблем современного материаловедения является повышение надежности и долговечности инструмента и деталей машин. Для ее решения целесообразно создание высокотвердых покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Как правило, для этого используется высокоэнергетическое воздействие на материал. Однако оно требует использования сложного и дорогостоящего оборудования и не получило широкого распространения. Поэтому в настоящее время проблема создания таких покрытий остается актуальной. Эффективным и недорогим методом создания таких покрытий на стальных изделиях является микродуговое поверхностное легирование из обмазки, предварительно наносимой на поверхность упрочняемых изделий. Целью работы являлась оценка возможности создания таких покрытий с помощью диффузионного молибденирования с использованием молибдата аммония в качестве источника диффузанта.

Материалы и методы. Для достижения цели исследования использовали термодинамический анализ химических реакций, протекание которых возможно в температурном диапазоне процесса микродугового нагрева. Для каждой реакции рассчитывали изменение стандартной энергии Гиббса, что позволило определить возможность и диапазон их протекания. Экспериментальное исследование процесса микродугового молибденирования с использованием молибдата аммония выполнено с использованием лабораторной установки на образцах из стали 20; поверхностная плотность тока составляла 0,53 А/см^2; продолжительность процесса — 6 минут.

Результаты исследования. Рассчитаны зависимости изменения свободной энергии Гиббса для химических реакций, протекание которых возможно при термическом разложении молибдата аммония. Экспериментально установлено формирование молибденированного покрытия и определена концентрация молибдена в диффузионном слое. На поверхности образцов обнаружены карбиды Mo_2C и Fe_3Mo_3C. Определена зависимость глубины покрытия от содержания диффузанта в обмазке и от ее толщины.

Обсуждение и заключение. Анализ полученных уравнений показал возможность образования атомарного молибдена прямым восстановлением или через промежуточное образование диоксида. Результаты экспериментальных исследований подтвердили образование диффузионного покрытия на стали после микродугового насыщения молибденом. Глубина такого покрытия зависит от содержания диффузанта в обмазке и от ее толщины. Полученные результаты могут быть использованы при разработке технологических процессов микродугового молибденирования стальных изделий.

Ключевые слова: микродуговое поверхностное легирование, диффузионное насыщение молибденом, формирование высокотвердого покрытия

Благодарности. Авторы благодарят рецензентов за внимание, проявленное к публикации и ценные замечания, которые позволили улучшить ее содержание.

Для цитирования. Степанов М.С., Домбровский Ю.М. Микродуговое молибденирование стали с использованием молибдата аммония. *Безопасность техногенных и природных систем.* 2024;8(4):47–53. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2024-8-4-47-53

Original Empirical Research

Microarc Molybdenum Steel Saturation Using Ammonium Molybdate

Makar S. Stepanov ✉, **Yuriy M. Dombrovskii**
Don State Technical University, Rostov-on-Don, Russian Federation
✉ stepanovms@yandex.ru

Abstract
Introduction. One of the most significant challenges in modern materials science is increasing the reliability and durability of tools and machine parts. To address this issue, it is essential to develop high-hardness coatings with enhanced properties. Typically, high-energy techniques are employed for this purpose, but they require complex and costly equipment, limiting their widespread use. Therefore, problem of creating such coatings remains a significant challenge. An effective and affordable approach to creating these coatings on steel products is microarc surface alloying from a coating pre-applied to the surface of the hardened products. The aim of the work was to assess the potential of diffusion molybdenum saturation for creating such coatings. Ammonium molybdate was used as the diffusant agent.
Materials and Methods. To achieve the aim of this study, we used thermodynamic analysis of chemical reactions that can occur within the temperature range of the microarc heating process. For each reaction, we calculated the change in standard Gibbs energy, which allowed us to determine the feasibility and range of occurrence. An experimental study of the microarc molybdenum saturation process was conducted using ammonium molybdate on steel 20 samples using a laboratory setup. The surface current density was set at 0.53 A/cm², and the duration of the process was 6 minutes.
Results. The Gibbs free energy changes for chemical reactions that can occur during the thermal decomposition of ammonium molybdate have been calculated. An experimental study has shown the formation of a molybdenum coating, and the concentration of molybdenum in the diffusion layer has been determined. On the surface of the samples, carbides Mo_2C and Fe_3Mo_3C have been found. The dependence of the coating depth on the content of diffusant in the coating and its thickness has been determined.
Discussion and Conclusion. Thermodynamic analysis has shown that atomic molybdenum can be formed through direct reduction or with the intermediate formation of molybdenum dioxide. The research has confirmed the formation of a diffusion coating on steel after microarc saturation with molybdenum, and the depth of this coating depends on the amount of diffusant in the coating and its thickness. These findings will be used to develop technological processes for microarc molybdenum plating of steel products.

Keywords: microarc surface alloying, diffusion molybdenum saturation, formation of a high-hardness coating

Acknowledgements. The authors would like to thank the Editorial team and the reviewers for their attention and valuable recommendations, which made it possible to improve the quality of the paper.

For citation. Stepanov MS, Dombrovskii YuM. Microarc Molybdenum Steel Saturation Using Ammonium Molybdate. *Safety of Technogenic and Natural Systems.* 2024;8(4):47–53. https://doi.org/10.23947/2541-9129-2024-8-4-47-53

Введение. Формирование высокотвердых покрытий на стальных изделиях является одной из важнейших задач материаловедения [1], поэтому в настоящее время предложены методы получения покрытий за счет высококонцентрированного потока энергии на материал: лазерной обработки [2], плазменного нагрева [3], электрохимико-термической обработки [4], нагрева в электролите [5], микродугового оксидирования [6], ионно-плазменной обработки [7], электроискрового легирования [8], а также комбинаций этих методов [9]. Однако эти методы не получили широкого распространения из-за высокой энергоемкости и необходимости использования сложного и дорогостоящего оборудования. Поэтому проблема создания упрочняющих покрытий на стальных изделиях остаётся актуальной.

Эффективным методом поверхностного упрочнения является микродуговое легирование, при осуществлении которого изделия погружаются в металлический контейнер, заполненный угольным порошком с дальнейшим пропусканием через контейнер электрического тока. Между изделием и порошковой средой возникают микродуговые разряды, в результате чего протекает диффузионное насыщение поверхности стали углеродом и легирующим элементом [10]. Наблюдается ускорение диффузионных процессов и значительное сокращение продолжительности насыщения по сравнению с ранее известными методами, а при его реализации не требуется применения сложного и энергоемкого оборудования [11]. Данный метод может использоваться для создания карбидных покрытий, а источником легирующих элементов является обмазка, наносимая на обрабатываемую поверхность [12]. Возможно создание диффузионных покрытий в результате поверхностного насыщения молибденом, в качестве источника которого в составе обмазки следует использовать недорогие и распространенные его соединения. Например, может использоваться недорогое комплексное микроэлементное удобрение — молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$. Возможность его применения в составе обмазки можно определить только с помощью термодинамического анализа.

Цель исследования — определение возможности и условий применения молибдата аммония при поверхностном молибденировании стали.

Материалы и методы. Для достижения цели исследования использовали метод термодинамического анализа, в соответствии с которым изменение свободной энергии химической реакции представляется в виде суммы энтальпий образования веществ, получаемых в результате ее протекания, минус сумму энтальпий образования первоначальных веществ [13]. Возможность протекания реакции определяли в диапазоне температуры, при котором изменение энергии Гиббса имеет отрицательное значение, при этом учитывали зависимость теплоемкости от температуры [14]:

$$C_P = a_1 + b_1 \cdot T + d_1 \cdot T^{-2}. \quad (1)$$

Энергию Гиббса ΔG_T^0 рассчитывали как:

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \Delta S_{298}^0 - \left(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_{-2} \Delta d\right), \quad (1)$$

где Δa, Δb, Δd — алгебраические суммы коэффициентов a_1, b_1 и d_1 в формуле (1); M_0, M_1 и M_{-2} — интегральные функции [13].

Исходные данные [15] для расчётов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Исходные данные для термодинамических расчётов

Вещество	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/мольК	Cp_{298}, Дж/мольК	$Cp = a_1 + b_1T + d_1T^{-2}$, Дж/моль		
				a	$b \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$
C	0,000	5,744	8,540	17,170	4,270	–8,790
CO	110,600	197,680	29,130	28,430	4,100	–0,460
CO_2	393,777	213,820	37,140	44,170	9,040	–8,540
H_2	0,000	130,520	28,830	27,300	3,270	0,500
H_2O	241,990	188,850	33,599	30,020	10,720	0,330
CH_4	74,850	186,190	35,710	14,320	74,660	–17,430
Mo	0,000	28,600	24,100	21,670	6,950	–
MoO_2	589,100	46,280	55,980	67,800	12,600	–13,000
MoO_3	745,200	77,740	75,020	56,900	56,500	–
NH_3	45,940	192,660	35,630	29,800	25,480	–1,670
N_2	0,000	199,900	29,100	27,880	4,270	–
NO_2	33,500	240,200	37,500	42,160	9,550	–6,990

Для экспериментальной проверки результатов расчетов проводили микродуговое легирование стальных цилиндрических образцов диаметром 12 мм и длиной 35 мм. Для изготовления обмазки использовали электропроводный гель с добавлением порошка молибдата аммония.

Микродуговое легирование выполняли по методике [10], поверхностная плотность электрического тока составляла 0,53 А/см^2, продолжительность нагрева — 6 мин. После обработки образцы подвергали шлифовке и полировке по стандартной методике с последующим травлением реактивом Ржешотарского. Для металловедческих исследований использовали микроскоп Neophot-21, дифрактометр ARL X'TRA-435 в Cu-Kα излучении, электронный микроскоп ZEISS CrossBeam 340 с микроанализатором Oxford Instruments X-max 80.

Результаты исследования. При нагревании молибдата аммония происходит реакция:

$$(NH_4)_2MoO_4 = MoO_3 + H_2O + 2NH_3$$

При термическом разложении угольного порошка выделяются газообразные вещества [16], которые могут являться восстановителями атомарного молибдена по схемам $MoO_3 \rightarrow Mo$ или $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$.

Химические реакции и результаты расчетов по вышеописанной методике представлены в таблице 2. Для каждой реакции рассчитана зависимость $\Delta G_T^0(T)$, определена возможность (Да/Нет) и температурный диапазон протекания в процессе микродугового нагрева.

Таблица 2

Результаты расчетов и возможность протекания химических реакций
в процессе микродугового нагрева

№	Реакция	Зависимость $\Delta G_T^0(T)$	Возможность протекания
1	$MoO_3+3C=Mo+3CO$	383,100 – 0,490·T	Да, > 509 °C
2	$2MoO_3+3C=2Mo+3CO_2$	130,600 – 0,230·T	Да, > 295 °C
3	$MoO_3+C=MoO_2+CO$	33,500 – 0,147·T	Да, весь диапазон
4	$2MoO_3+C=2MoO_2+CO_2$	–41,550 – 0,061·T	Да, весь диапазон
5	$MoO_3+3CO=Mo+3CO_2$	–103,550 + 0,008·T	Нет
6	$MoO_3+CO=MoO_2+CO_2$	–134,760 + 0,026·T	Нет
7	$MoO_3+3H_2=Mo+3H_2O$	–24 830,000 – 61,180·T	Да, весь диапазон
8	$4MoO_3+3CH_4=4Mo+3CO_2+6H_2O$	463 800,000 – 903,200·T	Да, > 240 °C
9	$4MoO_3+CH_4=4MoO_2+CO_2+2H_2O$	–221 800,000 – 238,200 T	Да, весь диапазон
10	$3MoO_3+CH_4=3MoO_2+CO+2H_2O$	–863 00,000 – 263,800 T	Да, весь диапазон
11	$7MoO_3+2NH_3=7MoO_2+2NO_2+3H_2O$	–258 000,000 + 554,200·T	Да, < 190 °C
12	$3MoO_3+2NH_3 \rightarrow 3MoO_2+N_2+3H_2O$	–446 900,000 + 143,800·T	Да, весь диапазон
13	$MoO_2 + C = Mo + CO_2$	181,070 – 0,169·T	Да, > 799 °C
14	$MoO_2 + 2C = Mo + 2CO$	350,500 – 0,353·T	Да, > 720 °C
15	$MoO_2 + 2CO = Mo + 2CO_2$	76,050 – 0,094·T	Да, > 536 °C
16	$MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O$	77 612,000 – 56,472·T	Да, > 1100 °C

Таким образом, термодинамическим анализом подтверждена возможность использования молибдата аммония в составе обмазки при молибденировании. Реакции 1, 2, 7, 8 обеспечивают прямое восстановление, реакции 3, 4, 9, 10, 11, 12 — восстановление с промежуточной стадией образования диоксида и дальнейшим протеканием реакций 13, 14, 15, 16.

Для экспериментальной проверки полученных результатов выполнили микродуговое поверхностное легирование образцов с использованием обмазки, содержащей молибдат аммония. Анализ образцов подтвердил формирование на их поверхности слоя α-твердого раствора молибдена, далее — зона с повышенным содержанием углерода и исходная структура (рис. 1).

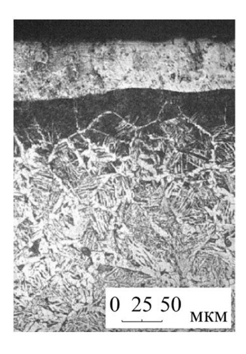


Рис. 1. Микроструктура поверхности стали 20 после насыщения молибденом

Содержание молибдена в стали по глубине слоя представлено на рис. 2.

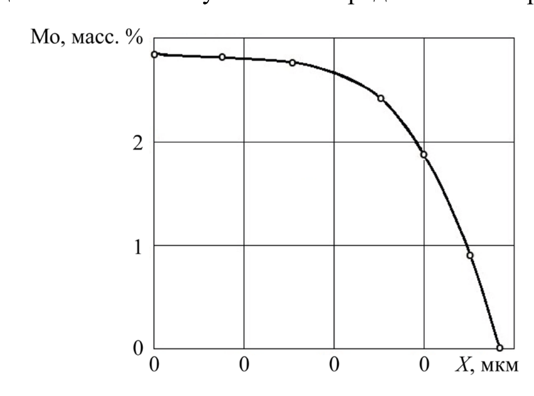


Рис. 2. Распределение Mo по глубине диффузионного слоя.
Содержание порошка диффузанта в обмазке 50 %, ее толщина — 1,0 мм

Рентгеновским фазовым анализом на поверхности образцов установлено образование карбидов Mo_2C и Fe_3Mo_3C (рис. 3).

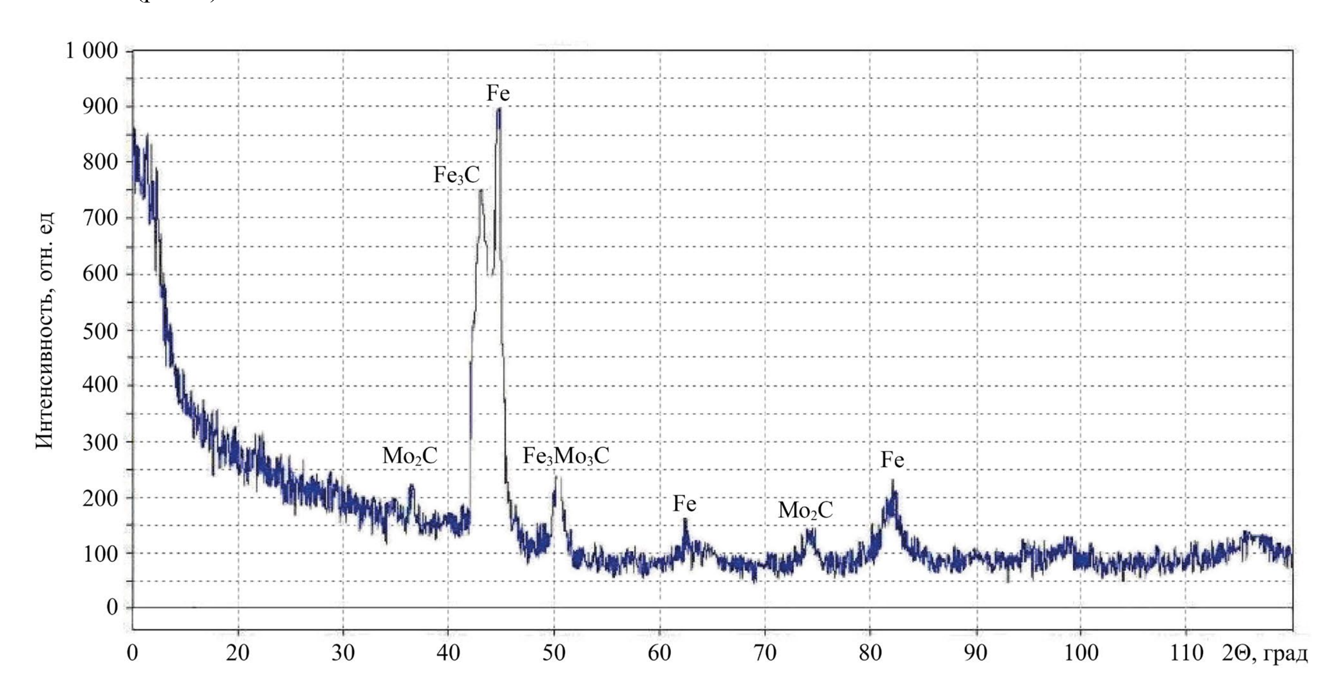


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма поверхности

На рис. 4 представлена зависимость толщины покрытия от количества порошка диффузанта в обмазке.

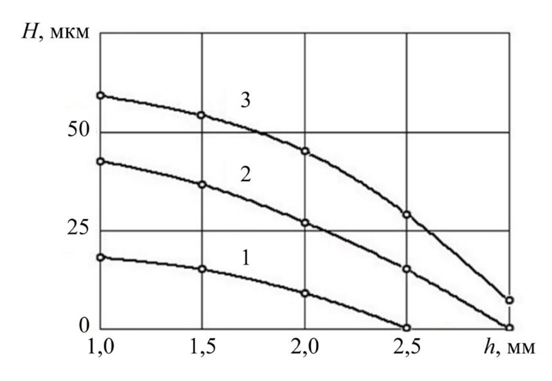


Рис. 4. Зависимость глубины H диффузионного слоя от толщины *h* слоя обмазки и содержания порошка диффузанта: зависимости 1, 2, 3 соответствуют 10; 30; 50 (об. %)

Для достижения наибольшего покрытия содержание диффузанта в обмазке должно составлять 50 об. %, а толщина слоя обмазки на обрабатываемой поверхности — 1 мм.

Обсуждение и заключение. Результаты расчетов показали, что для проведения процесса микродугового молибденирования стали может быть использована обмазка, в состав которой входит порошок молибдата аммония и связующее. В результате микродугового насыщения образуется молибденированное покрытие, состоящее из α-твердого раствора молибдена с включениями карбидов, далее расположена науглероженная зона, переходящая в исходную структуру. Толщины покрытия определяются содержанием диффузанта в обмазке и ее толщиной. Наибольшая толщина покрытия (50–55 мкм) получена при содержании диффузанта 50 об. % и толщине обмазки 1 мм. Использование результатов исследования планируется при разработке технологических процессов микродугового молибденирования стальных изделий.

Список литературы / References

1. Mittemeijer EJ, Somers MAJ. (eds). *Thermochemical Surface Engineering of Steels.* Woodhead Publishing; 2015. 827 p.

2. Liexin Wu, Li Meng, Yueyue Wang, Shuhuan Zhang, Wuxia Bai, Taoyuan Ouyang, et al. Effects of Laser Surface Modification on the Adhesion Strength and Fracture Mechanism of Electroless-Plated Coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2022;429:127927. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127927

3. Zhen Huang, Zi-Xin Guo, Lei Liu, Yuan-Yuan Guo, Jun Chen, Ze Zhang, et al. Structure and Corrosion Behavior of Ultra-Thick Nitrided Layer Produced by Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel. *Surface and Coatings Technology.* 2021;405:126689. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126689

4. Czerwinski F. Thermochemical Treatment of Metals. In book: *Heat Treatment – Conventional and Novel Applications.* London: InTechOpen; 2012. 422 p. https://doi.org/10.5772/51566

5. Belkin PN, Kusmanov SA. Plasma Electrolytic Carburising of Metals and Alloys. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2021;57(1):19–50. https://doi.org/10.3103/S1068375521010038

6. Venugopal A, Rajiv Panda, Sushant Manwatkar, Sreekumar K, Rama Krishna L, Sundararajan G. Effect of Microarc Oxidation Treatment on Localized Corrosion Behavior of AA7075 Aluminum Alloy in 3.5% NaCl Solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2012;22(3):700–710. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61234-X

7. Nie X, Tsotsos C, Wilson A, Yerokhin AL, Leyland A, Matthews A. Characteristics of a Plasma Electrolytic Nitrocarburising Treatment for Stainless Steels. *Surface and Coatings Technology.* 2001;139(2–3):135–142. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01025-8

8. Wang RJ, Qian YY, Liu J. Structural and Interfacial Analysis of WC92–Co8 Coating Deposited on Titanium Alloy by Electrospark Deposition. *Applied Surface Science.* 2024;228(1–4):405–409. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.01.043

9. Александров В.А., Петрова Л.Г., Сергеева А.С., Александров В.Д., Ахметжанова Э.У. Комбинированные плазменные способы химико-термической обработки для создания модифицированных покрытий на инструменте. *СТИН.* 2019;(3):13–16.

Aleksandrov VA, Petrova LG, Sergeeva AS, Aleksandrov VD, Akhmetzhanova EU. Combined Plasma Methods of Chemical and Thermal Treatment to Create Modified Coatings on the Instrument. *STIN.* 2019;(3):13–16. (In Russ.)

10. Степанов М.С., Домбровский Ю.М., Давидян Л.В. Структура, фазовый состав, механические свойства и износостойкость стали после микродугового борованадирования. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* 2019;62(6):446–451. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-6-446-451

Stepanov MS, Dombrovskii YuM, Davidyan LV. Structure, Phase Composition, Mechanical Properties and Wear Resistance of Steel after Microarc Boriding and Vanadation. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2019;62(6):446–451. (In Russ.) https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-6-446-451

11. Степанов М.С., Домбровский Ю.М. Создание покрытий карбидного типа при микродуговом термодиффузионном вольфрамировании стали. *Материаловедение.* 2018;(1):20–25.

Stepanov MS, Dombrovskiy YuM. Deposition of Carbide-Type Coatings during Micro-Arc Thermodiffusion Tungstening of Steel. *Material Science.* 2018;(1):20–25. (In Russ.)

12. Stepanov M.S., Dombrovskii Yu.M., Pustovoit V.N. Diffusion Saturation of Carbon Steel under Microarc Heating. *Metal Science and Heat Treatment.* 2017;59(1–2):55–59. https://doi.org/10.1007/s11041-017-0102-4

13. Пономарев С.В., Мищенко С., Дивин А., Вертоградский В., Чуриков А. *Теоретические и практические основы теплофизических измерений.* Пономарев С.В. (ред.). Москва: ФИЗМАТЛИТ; 2008. 408 с.

Ponomarev SV, Mishchenko S, Divin A, Vertogradskii V, Churikov A. *Theoretical and Practical Foundations of Thermophysical Measurements.* Ponomarev SV. (ed.). Moscow: FIZMATLIT; 2008. 408 p. (In Russ.)

14. Исаев С.И., Кожинов И.А., Кофанов В.И., Леонтьев А.И., Миронов Б.М., Никитин В.М. и др. *Теория тепломассообмена.* Леонтьев А.И. (ред). Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана; 2018. 462 с.

Isaev SI, Kozhinov IA, Kofanov VI, Leontev AI, Mironov BM, Nikitin VM, et al. *The Theory of Heat and Mass Transfer.* Leontev AI (ed.). Moscow: Publishing House of Bauman Moscow State Technical University; 2018. 462 p. (In Russ.)

15. Лидин Р.А. (ред.), Молочко В.А., Андреева Л.Л. *Константы неорганических веществ: справочник.* 3-е изд., стер. Москва: Дрофа; 2006. 685 с.

Lidin RA (ed.), Molochko VA, Andreeva LL. *Constants of Inorganic Substances: Reference Book.* 3d ed., ster. Moscow: Drofa; 2006. 685 p. (In Russ.)

16. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. *Теоретические основы химии угля.* Москва: МГГУ; 2003. 556 с.

Gyulmaliev AM, Golovin G., Gladun TG. *Theoretical Foundations of Coal Chemistry.* Moscow: MSUH; 2003. 556 p. (In Russ.)

Об авторах:

Макар Степанович Степанов, доктор технических наук, профессор кафедры управления качеством Донского государственного технического университета (344003, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), SPIN-код, ORCID, ScopusID, ResearcherID, stepanovms@yandex.ru

Юрий Маркович Домбровский, доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии металлов Донского государственного технического университета (344003, Российская Федерация, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), SPIN-код, ORCID, ScopusID, yurimd@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

М.С. Степанов: сбор исходных данных для термодинамических расчетов, проведение термодинамических расчетов, анализ полученных результатов.

Ю.М. Домбровский: экспериментальные исследования, определение технологических параметров процесса поверхностного легирования, анализ полученных результатов.

Конфликт интересов: **авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

About the Authors:

Makar S. Stepanov, Dr.Sci. (Eng.), Professor of the Quality Management Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation), SPIN-code, ORCID, ScopusID, ResearcherID, stepanovms@yandex.ru

Yuriy M. Dombrovskii, Dr.Sci. (Eng.), Professor of the Materials Science and Technologies of Metals Department, Don State Technical University (1, Gagarin Sq., Rostov-on-Don, 344003, Russian Federation), SPIN-code, ORCID, ScopusID, yurimd@mail.ru

Claimed Contributorship:

MS Stepanov: collection of initial data for thermodynamic calculations, carrying out thermodynamic calculations, analysis of the results obtained.

YuM Dombrovsky: experimental studies, determination of technological parameters of the surface alloying process, analysis of the results obtained.

Conflict of Interest Statement: **the authors do not have any conflict of interest.**

All authors have read and approved the final manuscript.

Поступила в редакцию / Received 29.08.2024
Поступила после рецензирования / Revised 16.09.2024
Принята к публикации / Accepted 25.09.2024